

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt

⑯

European Patent Office

Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 111 133

A1

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑯ Anmeldenummer: 83110729.7

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>: C 01 B 15/023  
B 01 J 10/00

⑯ Anmeldetag: 27.10.83

⑯ Priorität: 09.11.82 US 440347

⑯ Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft  
Weissfrauenstrasse 9  
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
20.06.84 Patentblatt 84/25

⑯ Erfinder: Kunkel, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.  
Goethestrasse 58a  
D-8752 Kleinostheim(DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI SE

⑯ Erfinder: Kemnade, Jörg, Dr. Dipl.-Ing.  
Altenhainer Strasse 21a  
D-6233 Kelkheim-Fischbach(DE)

⑯ Erfinder: Schneider, Dietrich, Dr. Dipl.-Ing.  
Im Bachgrund 2b  
D-6079 Buchschlag(DE)

⑯ Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren.

⑯ Es wird ein kontinuierliches Gleichstromverfahren zur Durchführung der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff oder einem wasserstoffhaltigen Gas zur Herstellung von Wasserstoffperoxid im sog. Anthrachinonverfahren unter Verwendung von in der Arbeitslösung suspendiertem Palladium-Mohr bei Temperaturen unter 100°C und Drucken unter 15 bar absolut in einem als mäanderförmigem Rohrsystem ausgebildeten Reaktionsraum angegeben. Die Hydrierung wird in einem Schlaufenreaktor aus Rohren gleicher Nennweite, die vertikal oder horizontal angeordnet und durch Rohrbögen verbunden sind, bei Strömungsgeschwindigkeiten in den Rohren von mehr als 3 m/sec. vorgenommen.

Bei dieser Arbeitsweise kann die Konzentration des Palladium-Mohrs im Hydrierreaktor sehr klein gehalten werden.

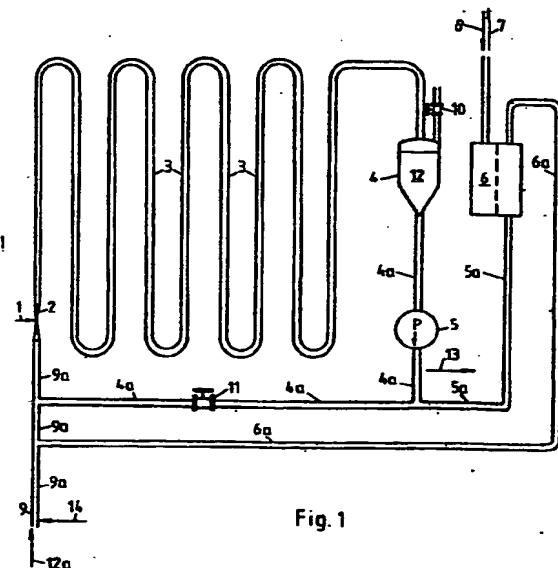


Fig. 1

1 Degussa Aktiengellschaft  
Weissfrauenstrass 9

6000 Frankfurt/Main

5

10 Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Wasser-  
stoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren

---

15 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur  
Durchführung der Hydrierung im Anthrachinonverfahren  
zur Herstellung von Wasserstoffperoxid.

20 Bekanntlich wird bei dem genannten Anthrachinon- oder  
AO-Verfahren (siehe hierzu zusammenfassende Darstellung  
in Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, 4. neube-  
arbeitete und erweiterte Auflage, Bd. 17, Seite 697 - 704)  
ein Anthrachinonderivat, der Reaktionsträger, in einem  
Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst, und die  
so erhaltene Arbeitslösung in Gegenwart eines Kataly-  
sators hydriert. Dabei wird ein Teil des Anthrachinon-  
25 derivates in das entsprechende Anthrahydrochinonderivat  
überführt. Nach Abfiltration des Hydrierkatalysators  
wird die Arbeitslösung mit Sauerstoff oder einem  
sauerstoffhaltigen Gas (meist Luft) begast, wobei  
30 unter Bildung von Wasserstoffperoxid das Anthrachinon-  
derivat zurückgebildet wird.

35 Nach Extraktion des in der Arbeitslösung gelösten  
Wasserstoffperoxids mit Wasser kann die Arbeitslösung  
wieder der Hydrierstufe zugeführt werden. Durch stän-  
dige Wiederholung der Einzelvorgänge gelangt man so zu

1 einem Kreisprozess, aus dem aus den Gasen Wasserstoff und Sauerstoff Wasserstoffperoxid synthetisiert wird.

Bei der Hydrierung wird der Katalysator im allgemeinen 5 als Festbett- oder als Suspensions-Katalysator eingesetzt. Während bei Reaktoren mit Festbett-Katalysatoren der Katalysator auf einem Träger aufgebracht ist, können bei Verwendung von Suspensions-Katalysatoren diese Katalysatoren sowohl mit einem Trägerkontakt wie auch 10 ohne Träger im Reaktor vorhanden sein.

Die in der Literatur beschriebenen Ausführungsformen dieser sog. Niederdruck-Hydrierreaktoren sind meist Rührkessel-Reaktoren, bei denen durch intensives Rühren 15 sowohl der Katalysator in Schwebé gehalten als auch die Gasphase zerteilt wird (Chem. Ing.-Tech. 52, 1980, 3).

Weiterhin sind sog. Doppelrohr-Schlaufenreaktoren bekannt, bei denen der Wasserstoff mittels eines Treibstrahls eingemischt wird, wodurch eine Umwälzströmung erzeugt wird, die den Katalysator in Schwebé halten soll. Der in der Literatur beschriebene Schlaufenreaktor 20 (Chem. Engng. Progr. 76, 1980, 6) beruht auf dem Prinzip der Einmischung der Gasphase mittels einer 25 Strahldüse, wobei die Flüssigkeit über einen Primärkreislauf umgewälzt wird.

Diese bekannten Reaktoren haben alle den Nachteil, dass 30 der Wasserstoff in der Flüssigkeit bei einmaligem Durchgang nicht vollständig abreagiert und deshalb rezykliert werden muss.

In der DE-PS 15 42 089 wird deshalb ein Reaktor vorgeschlagen, der mit abwechselnd dicken und dünnen Rohren

1 ausgerüstet ist, w bei di aufwärts führenden ngen  
Rohre mit einer Geschwindigkeit von 1,5 bis 3 m/s  
durchströmt werden soll n. Es wird davon ausg gangen,  
dass durch die Beschränkung der Geschwindigkeit auf  
5 max. 3 m/s in den dünnen Rohren sog. "Schleif- und Zer-  
reibkräfte" vermieden werden.

Die wiederkehrenden Rohrverengungen bzw.-erweiterungen  
sollen eine gute Einmischung des Wasserstoffs in die  
10 Flüssigphase bewirken, so dass man glaubte, auf spe-  
zielle Gaszerteiler oder Gaseinleitapparate verzichten  
zu können.

Gerade bei grösseren Rohrdurchmessern ( $> 100$  mm) tritt  
15 jedoch an den Rohrerweiterungen eine Phasentrennung  
Gas/Flüssigkeit auf, die die Funktion des Reaktors durch  
ein Abreißen der Strömung völlig in Frage stellen kann;  
dieses wurde nicht berücksichtigt.

20 Nach der Darstellung in der DE-PS 15 42 089 sollen  
die dort beschriebenen Betriebsbedingungen und die  
durch sie erhoffte gute Durchmischung von Gas, Flüssig-  
keit und Suspensions-Katalysator die volle Aktivität  
25 des Katalysators entwickeln.

25 Dieser Annahme liegt die Vorstellung zugrunde, dass der  
für die spez. Umsatzrate geschwindigkeitsbestimmende  
Schritt im Stoffübergang Gas/Flüssigkeit läge.  
Jedoch führten Versuche, die Katalysatorproduktivität  
30 (Mol Hydrochinon pro  $m^3 \cdot h$ ) durch eine noch bessere  
Gasverteilung weiter zu erhöhen, d.h. den Umsatz zu  
steigern, zu keinem Erfolg.

35 Es hat sich nun gezeigt, dass, entgegen der bisherigen  
Kenntnis, die Katalysatorproduktivität erheblich ge-  
steigert werden kann, wenn die Mikroturbulenz am Kata-

1 lysat r erhöht wird, da s überraschenderweise die Stofftransportvorgänge am Katalysator und nicht der Wasserstofftransport aus der Gasphase in die Flüssigphase sind, die die Katalysatorproduktivität beeinflussen.

Es wurde nun gefunden, dass sich in einem kontinuierlichen Gleichstromverfahren zur Durchführung der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff oder einem wasserstoffhaltigen Gas zur Herstellung von Wasserstoffperoxid im sog. Anthrachinonverfahren bei Temperaturen unter 100 °C und Drücken unter 15 bar absolut die Produktivität des Palladium-Mohr-Katalysators, der in der Arbeitslösung suspendiert ist, und damit die Umsatzrate erhöhen lässt, wenn man die Hydrierung in einem Schlaufenreaktor aus Rohren gleicher Nennweite, die vertikal oder horizontal angeordnet und durch Rohrbögen verbunden sind, bei Strömungsgeschwindigkeiten in den Rohren von mehr als  $3 \text{ m/sec}^{-1}$  vornimmt.

20 Bevorzugt wird bei Strömungsgeschwindigkeiten von  $4 - 7 \text{ m/sec}^{-1}$  gearbeitet. Die Nennweitendurchmesser liegen zwischen " und " mm, bevorzugt bei . Der Reaktionsraum ist bevorzugt langgestreckt, obwohl auch

25

verwendet werden kann.

30 Die Gesamtlänge, die so gewählt ist, dass keine Recyclierung des Wasserstoffs notwendig ist, und der Wasserstoff am Ende der Reaktionsstrecke ausreagiert .. hat, beträgt 15 - 150 m.

35 Zur Reduzierung der Grundfläche des Reaktors kann der Reaktor aus vertikal verlaufenden Rohren aufgebaut werden, die mittels Rohrkrümmern verbunden sind. Der

1 gesamte Reaktor besteht auch hier aus Rohren gleichen Durchmessers. Die Länge bei dieser Anordnung beträgt

5 Die Strömungsgeschwindigkeit wird im Bereich von mehr als 3 m/sec, bevorzugt 4 - 7 m/sec, so eingestellt, dass die Phasengrenzfläche Gas/flüssig, wie sie sich an der Einleitungsstelle des Gases in das Rohrsystem ausgebildet hat, erhalten bleibt. Dies lässt sich am 10 besten durch einen Handversuch feststellen.

Eine weitere Vergrösserung der Phasengrenzfläche Gas/flüssig erbringt in dem so eingestellten Strömungszustand keine weitere Erhöhung der Umsatzraten. Die

15 aufzuwendende Energie wird dann vollständig zur Beschleunigung der Stofftransportvorgänge in der Phasengrenzschicht flüssig/fest aufgebraucht.

Die notwendige Katalysatorkonzentration kann daher 20 im Hydrierreaktor sehr klein gehalten werden; dies ist gerade bei Edelmetallkatalysatoren wesentlich.

Die Konzentration des Palladium-Mohrs ist kleiner als 10 kg pro m<sup>3</sup> Reaktionslösung, bevorzugt liegt sie zwischen 0,5 - 3 kg pro m<sup>3</sup> Reaktionslösung.

25 Die Hydrierung wird bei Temperaturen unter 100 °C, bevorzugt bei 40 - 60 °C, durchgeführt. Die Drucke sollen unter 15 bar, bevorzugt bei 2 - 5 bar, liegen.

30 Im folgenden ist die Funktion des Reaktors anhand Abb. 1 beschrieben:

Von der Pumpenvorlage 4, die gleichzeitig als Gasabscheider dient, wird mittels einer Förderpumpe 5 die flüssige Phase 12 mit dem suspendierten Katalysator über die Leitungen 4a und 9a zur Gaseinleitstelle 2 gefördert. Ein Teilstrom 5a fließt über ein Filter-

10 organ 6 ebenfalls über Leitung 6a und 9a zur Gaseinl 11 stelle 2. Über eine Drosselklappe 11 wird eine Aufteilung der Mengenströme geregelt. Diese Funktion kann au h dur h zwei getrennte Pumpen ohne Drosselklappe durchgeführt 15 werden (Abb. 2).

An der Gaseinleitstelle 2, die üblicherweise als Fritte, Sieb oder Düse, bevorzugt als Venturi-Düse, ausgeführt wird, wird die Gasphase 1 in die Flüssigphase dispergiert. Von hier strömt das Dreiphasengemisch über das Rohrsystem 3 wieder der Pumpenvorlage 4 zu. Im Rohrsystem reagiert die Gasphase bis auf den Inertgasanteil ab. Mittels eines Druckhalteventils 10 wird der Inertgasanteil aus dem Reaktionssystem ausgeschleust.

15

Mit Hilfe des Filterorgans 6 wird ein Teilstrom des Produkstromes 7 vom Katalysator befreit und abgeführt. Dieser abfiltrierte Produktstrom 7 wird bei Einleitstelle 9 durch frische katalysatorfreie Flüssigphase 20 12a ersetzt. Zur Regenerierung der Filterfläche in Organ 6 wird in bestimmten Zeitabständen das Filter mittels frischer oder bereits filtrierter Flüssigphase über 8 rückgespült. Hierdurch wird ebenfalls der Katalysator im Umlauf gehalten. Ein Austausch des Katalysators während des Betriebes erfolgt bei Bedarf an den Einleitstellen 13 bzw. 14. Das Reaktionsvolumen umfasst das Apparate-Volumen von der Einleitstelle 2 bis zum Eintritt in die Pumpenvorlage bzw. Gasabscheider 4.

30

Beispiel:

In einem Reaktor, der nach DE-PS 15 42 089 mit dicken (abwärts) und dünnen (aufwärts) Rohren mit Durchmes- 35 sern von 700 bzw. 350 mm konzipiert war und ein Reaktionsvolumen von  $18 \text{ m}^3$  besaß, konnten pro Stunde max.

1.41 kmol Hydr chinon aus dem 2-Ethylanthrachinon gebildet werden. Die Strömungsgeschwindigkeit in den Rohren betrug 0,72 m/s bzw. 2,9 m/s.

5 Durch den Austausch der dicken Rohre (Durchmesser 700 mm) gegen Rohre mit einem Durchmesser von 350 mm wurde das Reaktionsvolumen auf 9,1  $m^3$  reduziert. Wegen der Vermeidung von Druckverlusten an den Rohrweiterungen und Rohrverengungen konnte nun im neuen Reaktor 10 bei gleicher Pumpenleistung eine Strömungsgeschwindigkeit von 4,9 m/s der flüssigen Phase erreicht werden. Trotz des reduzierten Reaktionsvolumens auf 9,1  $m^3$  konnten jedoch 45,5 kmol Hydrochinon gebildet werden.

15 Die Katalysatorkonzentration wurde unverändert bei 1,5 g Palladium pro Liter Arbeitslösung gehalten. Der Gesamt-2-Ethylanthrachinongehalt betrug 130 g pro Liter Arbeitslösung.

20 Der technische Fortschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt vor allem in der erheblichen Verbesserung der Katalysatorproduktivität bei gegebener Katalysatorkonzentration, die zu höheren Raum-Zeitausbeuten führt. Hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, eine vorgegebene 25 Ausbeute in einem wesentlich kleineren Reaktionsvolumen zu erhalten, bzw. diese Ausbeute noch zu erhöhen trotz des verkleinerten Reaktionsvolumens. Automatisch treten durch das verkleinerte Reaktionsvolumen Einsparungen an Mengen der Arbeitslösung und am Katalysator auf.

30 Es kommt hinzu, dass die Durchführung der Hydrierung - selbst in großem Maßstab - nicht durch ein Abreißen der Strömung beeinträchtigt wird.

35 Es war nicht vorherzusehen, dass die Verwendung eines Rohrreaktors mit Rohren gleicher Nennweite unter Ein-

- 8 -

1 halten ein r bestimmten Mindestgeschwindigkeit zu einem  
d rartigen Erfolg führen würde. Vor allem, da die Ver-  
wendung von Rohrreaktoren zur Umsetzung von Gasen mit  
Flüssigkeiten wegen der ungenügenden Verteilung des  
5 Gases in der Flüssigkeit schon seit langem zu Schwie-  
rigkeiten geführt hatte.

Auch die Verwendung von Rohrreaktoren bei der Druck-  
hydrierung, die entweder Rohre mit verschiedenen großen  
10 Querschnitten besaßen oder in die kurze enge Rohrquer-  
schnitte eingeschaltet waren, hatten keinen entschei-  
denden Einfluss auf die Gasverteilung an sich, siehe  
DE-PS 740 674.

15

20

25

30

35

1  
1 D e g u s s a Aktiengesellschaft  
Weissfrau nstrasse 9

6000 Frankfurt/Main

5

10 Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren

---

Patentansprüche

15

1) Kontinuierliches Gleichstromverfahren zur Durchführung der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff oder einem wasserstoffhaltigen Gas zur Herstellung von Wasserstoffperoxid im sog. Anthrachinonverfahren unter Verwendung von in der Arbeitslösung suspendiertem Palladium-Mohr bei Temperaturen unter 100 °C und Drucken unter 15 bar absolut in einem als mäanderförmigem Rohrsystem ausgebildeten Reaktionsraum, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung in einem Schlaufenreaktor aus Rohren gleicher Nennweite, die vertikal oder horizontal angeordnet und durch Rohrbögen verbunden sind, bei Strömungsgeschwindigkeiten in den Rohren von mehr als 3 m/sec. vornimmt.

20

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei Strömungsgeschwindigkeiten in den Rohren von 4 - 7 m / sec gearbeitet wird.

25 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Palladium-Mohrs

1 kleiner als  $10 \text{ kg/m}^3$  Rektionslösung ist.

4) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Palladium-Mohrs  
5 zwischen  $0,5$  bis  $3 \text{ kg/m}^3$  Reaktionslösung liegt.

10

---

15

20

25

30

35

0111133

Fig. 1

1 / 1

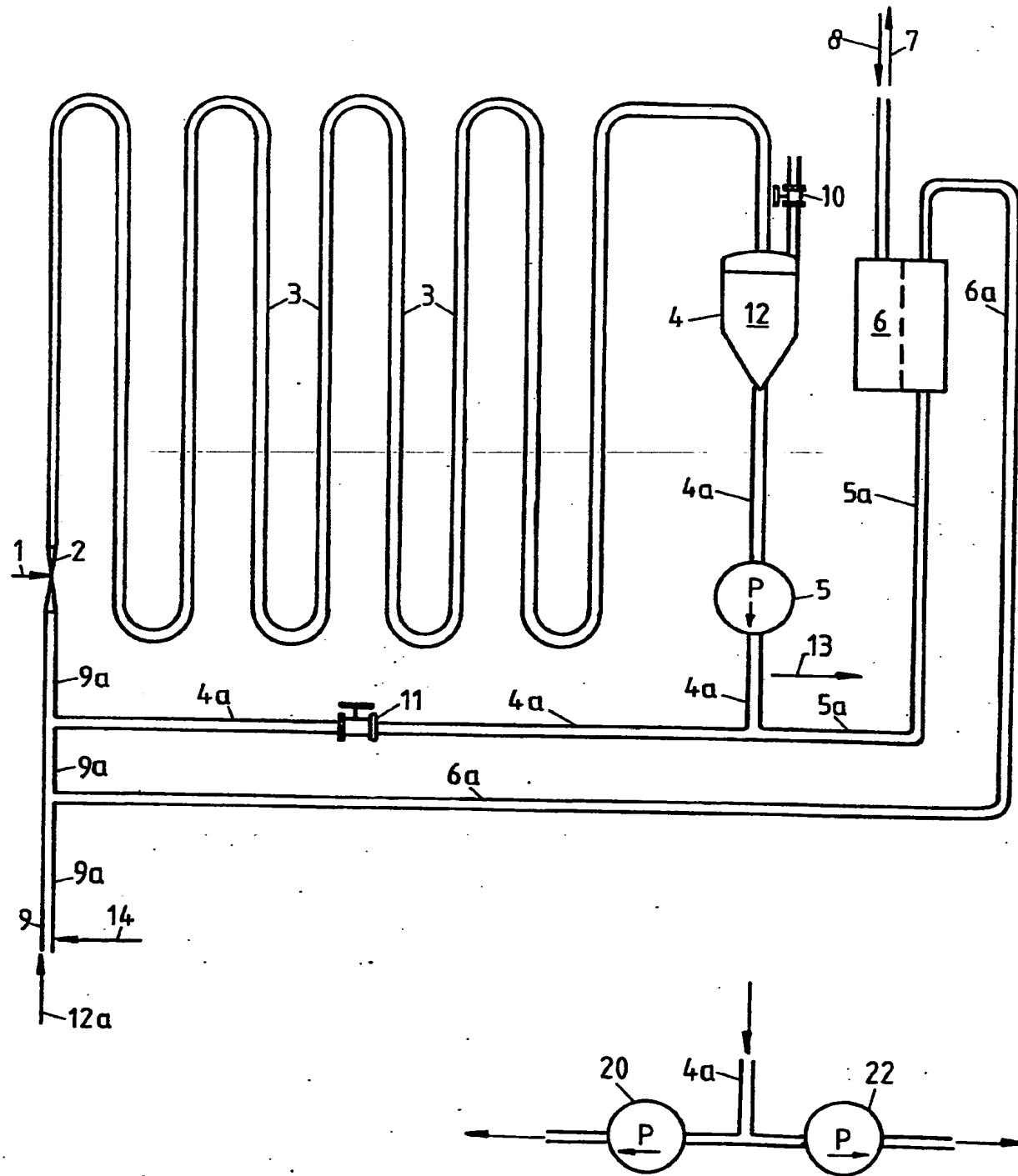


Fig. 2



EP 83 11 0729

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieb Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. *)
D, A	DE-C-1 542 089 (DEGUSSA) * Ansprüche 1, 4, 5 * ---		C 01 B 15/023 B 01 J 10/00
D, A	DE-C- 740 674 (I.G. FARBEN) ---		
A	EP-A-0 017 013 (HENKEL/DEGUSSA) * Seite 8, Absatz 3 - Seite 9, Absatz 3 *		
A	DE-C- 743 660 (H. KÖLBEL et al.) * Figur 1 * -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. *)
			C 01 B 15/00 B 01 J 10/00 B 01 J 19/00 B 01 F 5/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN	Abschlußdatum der Recherche 13-02-1984	Prüfer KESTEN W	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument  & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	